

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号  
特表2003-511555  
(P2003-511555A)

(43) 公表日 平成15年3月25日 (2003.3.25)

(51) IntCl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 2 5 B 1/30		C 2 5 B 1/30	4 K 0 1 1
11/02		11/02	4 K 0 2 1
11/04		11/04	A
11/06		11/06	Z

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 30 頁)

(21) 出願番号 特願2001-528231(P2001-528231)  
(86) (22) 出願日 平成12年10月4日 (2000.10.4)  
(85) 翻訳文提出日 平成14年4月4日 (2002.4.4)  
(86) 国際出願番号 PCT/EP00/09712  
(87) 国際公開番号 WO01/025508  
(87) 国際公開日 平成13年4月12日 (2001.4.12)  
(31) 優先権主張番号 199 48 184.9  
(32) 優先日 平成11年10月6日 (1999.10.6)  
(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)  
(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), JP, US

(71) 出願人 フラウンホーファー・ゲゼルシャフト ツ  
ル フェルデルング デル アンゲヴァン  
テン フォルシュング エー ファウ  
ドイツ連邦共和国 ミュンヘン レオンロ  
ートシュトラッセ 68  
(71) 出願人 セ エス エ エム サントル スイス  
デレクトロニク エ ド ミクロテクニク  
ソシエテ アノニム  
スイス国 ノイシャテル リュ ジャケー  
ード 1  
(72) 発明者 クリストス コムニネリス  
スイス国 ローザンヌ 15  
(74) 代理人 弁理士 矢野 敏雄 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ダイヤモンドを被覆した電極を使用してペルオクソ二硫酸を電気化学的に製造する方法

(57) 【要約】

本発明はペルオクソ二硫酸およびペルオクソ二硫酸塩の電気化学的製造方法に関し、アノードとして有利には完全に予備極性化されていない電極を使用し、電極はドーブしたダイヤモンド層を備えている。

**【特許請求の範囲】**

【請求項 1】 硫酸の電気化学的酸化によりペルオクソ二硫酸およびペルオクソ二硫酸塩を電気化学的に製造する方法において、アノード（５）としてドーブしたダイヤモンド層（３）を有する電極を使用することを特徴とするペルオクソ二硫酸およびペルオクソ二硫酸塩を電気化学的に製造する方法。

【請求項 2】 電解液（７）の硫酸濃度が 0.1 モル～7.5 モルの範囲内にある請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】 電気分解を  $10\text{ mA/cm}^2 \sim 5000\text{ mA/cm}^2$ 、有利には  $100\text{ mA/cm}^2 \sim 1000\text{ mA/cm}^2$  の範囲内の電流密度で実施する請求項 1 または 2 記載の方法。

【請求項 4】 電解セルとして単極セルを使用する請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 5】 電解セルとして双極セルを使用する請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 6】 セルの電極空間が分割されている請求項 4 または 5 記載の方法。

【請求項 7】 セルの電極空間がイオン選択性膜により分割されている請求項 6 記載の方法。

【請求項 8】 電極の形が板状電極、延伸金属電極、グリッド電極、ネット電極または三次元電極から選択される請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 9】 板状電極として焼結した多孔質または焼結した緻密な板状電極を使用する請求項 8 記載の方法。

【請求項 10】 アノード（５）が基体（１，２）上のドーブしたダイヤモンド（３）からなる大きな面積の層を有する請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 11】 基体（１，２）がダイヤモンドからなる層（３）の下側に材料（２）を有し、この材料が自体不活性の金属、特にチタン、ニオブ、タンタル、ジルコンまたはこれらの金属の少なくとも 1 種を有する合金、珪素、炭化珪

素、珪素を濾過した炭化珪素（SiSiC）および珪素を基礎とするセラミックから選択される請求項10記載の方法。

【請求項12】 基体（1，2）とダイヤモンドからなる層（3）の間に加炭した中間層（4）、特に金属炭化物層または窒化炭素層が備えられている請求項1から11までのいずれか1項記載の方法。

【請求項13】 ダイヤモンドからなる層（3）がホウ素、窒素、燐または硫黄から選択される元素をドーピングしている請求項1から12までのいずれか1項記載の方法。

【請求項14】 ダイヤモンドからなる層（3）がホウ素をドーピングしている請求項13記載の方法。

【請求項15】 ダイヤモンドからなる層（3）中のホウ素含量が10ppm～10000ppmの範囲内にある請求項14記載の方法。

【請求項16】 ダイヤモンドからなる層（3）中の窒素含量が5～100ppmの範囲内にある請求項13記載の方法。

【請求項17】 ドーピングしたダイヤモンド層（3）を有する電極を完全に予備極性化しない請求項1から16までのいずれか1項記載の方法。

【請求項18】 電極に電気分解の前に $0.01\text{C}/\text{cm}^2 \sim 1\text{C}/\text{cm}^2$ の電荷を、電極表面に最初の運転開始前に特に $0.05\text{C}/\text{cm}^2 \sim 0.2\text{C}/\text{cm}^2$ の電荷をかける請求項17記載の方法。

【請求項19】 電気分解を、電極でより多くの酸素発生が生じる電位範囲の下側で行う請求項17または18記載の方法。

【請求項20】 運転中の電極の電圧がまさに酸素発生が開始する電位範囲にある請求項19記載の方法。

【請求項21】 ペルオクソ二硫酸およびペルオクソ二硫酸塩を電気化学的に製造するための、ドーピングしたダイヤモンド層（3）が備えられている電極の使用。

【請求項22】 請求項1から21までのいずれかに記載の電極および対向電極が配置されているケーシングを有し、その際電極空間が場合により分割されている、ペルオクソ二硫酸およびペルオクソ二硫酸塩を製造するためのセル。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

本発明は、ダイヤモンドを被覆した電極を使用してペルオクソ二硫酸を電気化学的に製造することに関する。

## 【0002】

ペルオクソ二硫酸 ( $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) は 2.01V の標準電位 ( $E^\circ$ ) を有して種々の分野に使用される最も強い公知の酸化剤に数えられる。エレクトロニクス産業でのエッチング工程および例えばアクリロニトリルの重合の際の使用のような所定のプラスチックの製造はペルオクソ二硫酸の最も重要な使用分野に属する。

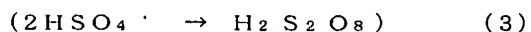
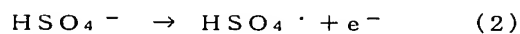
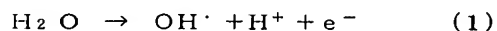
## 【0003】

ペルオクソ二硫酸はそのほか排水処理、染料の酸化および繊維の漂白に使用される。これと並んでペルオクソ二硫酸は過酸化水素を電気化学的に製造するための重要な中間生成物である。

## 【0004】

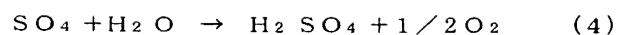
硫酸のアノード酸化によりペルオクソ二硫酸を形成するメカニズムは複雑である。ヒドロキシルラジカルの形成が含まれると思われる。このメカニズムによりまず水をアノードで放電させ、吸着したヒドロキシルラジカルを形成する (1)。ダイヤモンド表面に吸着して存在するこのヒドロキシルラジカルは電解液に含まれる硫酸水素イオンと反応し (2)、このイオンは引き続く二量化工程で本来のペルオクソ二硫酸を形成する (3)。

## 【0005】



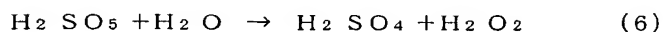
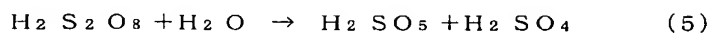
この場合に希釈した溶液および小さい電流密度では低い濃度により放電する硫酸イオンが最後に互いに反応せず (3)、水と反応して酸素を形成するので、硫酸の高い濃度および高い電流密度が必要である。

## 【0006】



更に副生成物として、以下の式に相当して水、オゾン、ペルオクソモノ硫酸および過酸化水素の分解により酸素が形成されることがある。

【0007】



ペルオクソ二硫酸の電気化学的製造の有効性は使用される電極材料にかなり依存し、この材料には支配的な酸化および腐食の境界条件により高い要求が課せられる。

【0008】

従って電極材料は耐腐食性におよびアノードの溶解に対して安定でなければならない。

【0009】

更にすでに水が分解して酸素を形成する電位領域でペルオクソ二硫酸の形成が行われる。従って競合する酸素の形成を抑えるために、電極材料はこの反応のために高い過剰電圧を有しなければならない。

【0010】

現在大量生産によるペルオクソ二硫酸の電気化学的製造のために高い硫酸濃度および高い電流密度で平坦な大きな面積の白金電極が使用される。しかしこの白金アノードは反応の進行中に徐々に溶解し、生じる腐食生成物を費用をかけて循環から除去しなければならない。

【0011】

十分な収率を達成するために、更に電解液として7.5モルの高度に濃縮された硫酸溶液を使用しなければならない。しかしこの種の高度に濃縮された硫酸溶液は酸化および腐食特性により特別の装置で処理され、従って高い装置の費用を必要とする。

【0012】

必要な装置の費用によりペルオクソ二硫酸はこのために特に調整された運転で製造され、ここから移動しなければならない。しかしペルオクソ二硫酸を直接その

場で、すなわち使用する位置で必要に応じて製造することが好ましい、それはペルオクソ二硫酸がその特別の反応性により保存が困難であり、更に遊離ペルオクソ二硫酸が水溶液中で急激に加水分解されるからである。

#### 【0013】

近年ダイヤモンド被覆電極がその高い化学的安定性により電気化学的工工程に使用するためにますます関心が高まっている。

#### 【0014】

ホウ素または窒素をドーブしたダイヤモンド層が適当な支持体に被覆されているこの種の電極は原則的に公知のCVD（化学的蒸着）技術により得られる。

#### 【0015】

例えば欧州特許第0714997号明細書には、使用済みのフォトグラフィック浴の酸化のためのおよびエレクトロニクスまたはオプトエレクトロニクスへのホウ素をドーブしたダイヤモンド層が被覆されている金属含有基板、特にチタンからなる電極の使用が記載されている。

#### 【0016】

しかしチタンのような金属含有支持体材料へのダイヤモンド層の付着強度が不十分であることが示された。

#### 【0017】

従って欧州特許第0730043号明細書には付着性を改良するために、支持体材料とダイヤモンド層の間に、メタロセン、有利にはビスシクロペンタジエニルチタンジクロリドの分解生成物からなる中間層を用意する。

#### 【0018】

最大で $1\text{ cm}^2$ の小さな面積のための支持体材料として珪素を有するダイヤモンド被覆電極の製造は、例えばG.M.Swain、Adv.Mater.6(1994)388頁に記載されている。

#### 【0019】

更に一連の研究において、水が分解せず、従って酸素が発生しないダイヤモンド電極用のきわめて大きな電位領域が報告されている(H.B.Martin、A.Argoitia、U.Landau、A.B.Anderson、J.C.An

gus: J. Electrochem. Soc. 143 (1996) L133: F  
. Beck, H. Krohn, W. Kaiser, M. Fryda, C. P. Klages, L. Schaefer: Electrochimica Acta 44  
(1988) 525)。

#### 【0020】

しかしここで電気化学的ペルオクソ二硫酸製造に重要な電位領域で明らかな酸素の発生が生じ、従って、特に低い硫酸濃度の場合に、大きな経済的に重要な収率でのペルオクソ二硫酸製造へのこの電極の原則的な適合性から出発することはできない。

#### 【0021】

支持体として珪素を有するダイヤモンドマイクロ電極を使用してオゾンを取得できることが報告されている (A. Perret, W. Haenni, P. Niedermann, N. Skinner, Ch. Comninelis, D. Gandini: Electrochemical Society Proceedings Volume 97-32 (1997) 275)。

#### 【0022】

前記のダイヤモンド被覆電極は一般にダイヤモンド層を小さい平面にのみ析出する (G. M. Swain) かまたは欧州特許第0730043号明細書に記載されるように、特別に被覆した中間層を使用してのみ十分に固着するダイヤモンド層を有する電気化学的に安定な電極を取得できるという欠点を有する。

#### 【0023】

本発明の課題は、ペルオクソ二硫酸もしくはペルオクソ二硫酸塩を大量生産の規模で、低い硫酸濃度で、経済的に意味のある収率で取得することができる、ペルオクソ二硫酸およびペルオクソ二硫酸塩を電気化学的に製造する方法を提供することである。

#### 【0024】

本発明の課題は、ドーブしたダイヤモンドを被覆した電極を使用してペルオクソ二硫酸およびペルオクソ二硫酸塩を電気化学的に製造する方法により解決される。

## 【0025】

意外にも、本発明により、予想に反してドーブしたダイヤモンドで被覆した電極がペルオクソ二硫酸もしくはペルオクソ二硫酸塩の電気化学的製造にきわめて適していることが示された。

## 【0026】

以下に“ペルオクソ二硫酸”の用語はまとめて製造された化合物、ペルオクソ二硫酸およびペルオクソ二硫酸塩に使用する。

## 【0027】

特にこの種の電極を使用する場合に低い硫酸濃度でペルオクソ二硫酸のなお十分に高い収率を取得できる。この認識は高い収率を達成し、副反応を回避するために高い硫酸塩イオン濃度が不可欠であるという支配的な見解と完全に反対である。

## 【0028】

以下にドーブしたダイヤモンドで被覆した電極を短く“ドーブしたダイヤモンド電極”と呼ぶことにする。

## 【0029】

本発明を以下に図面により詳細に説明する。

## 【0030】

図1は本発明によるドーブしたダイヤモンド電極の有利な構成の構造を示す図である。

## 【0031】

図2は本発明により使用されるドーブしたダイヤモンド電極の有効性の硫酸濃度および電流密度への依存性を示すグラフである。

## 【0032】

図3は完全な酸化前処理がされていない本発明により有利に使用される電極のグラフである。

## 【0033】

図4は実施例により使用される電解セルの図である。

## 【0034】



図5は電流密度に依存する $\text{H}_2\text{SO}_4$ 濃度のほかのグラフである。

【0035】

ドーブしたダイヤモンド電極を使用する場合にすでにわずか0.1モルの低い硫酸濃度で満足な収率が達成される。

【0036】

本発明の方法に関して有利には0.1モル～7.5モル、特に1モルの範囲の硫酸溶液の濃度を設定する。0.1モルより少ない濃度の場合、収率は経済的でない。本発明により使用されるドーブしたダイヤモンド電極は、その高い安定性および電気化学的特性により原則的に高度に濃縮した硫酸溶液での使用に適しているが、7.5モルより高い硫酸溶液をなお困難に取り扱うことができる。

【0037】

本発明の方法に適当な電流密度は $10\text{mA}/\text{cm}^2 \sim 5000\text{mA}/\text{cm}^2$ 、特に $100\text{mA}/\text{cm}^2 \sim 1000\text{mA}/\text{cm}^2$ 、有利には $100\text{mA}/\text{cm}^2 \sim 400\text{mA}/\text{cm}^2$ の範囲内にある。

【0038】

硫酸溶液の濃度が増加し、電流密度が増加するとともに有効性が増加することが原則的に確認される。この有効性の硫酸溶液の濃度および電流密度への依存性は図2に示される。図2には右に向かって電荷を $\text{Ah}/\text{dm}^2$ でおよび上に向かって理論的に可能な反応の割合を%で示す。それぞれ6個の測定値が3つの測定群に組み込まれる。●は $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.1モル、 $30\text{mA}/\text{cm}^2$ での測定値を示し、◆は $\text{H}_2\text{SO}_4$  7.5モル、 $30\text{mA}/\text{cm}^2$ での測定値を示し、▼は $\text{H}_2\text{SO}_4$  7.5モル、 $200\text{mA}/\text{cm}^2$ での測定値を示す。

【0039】

本発明の方法を使用して $\text{H}_2\text{SO}_4$ 濃度1モルおよび電流密度わずか $30\text{mA}/\text{cm}^2$ のドーブしたダイヤモンド電極を使用して47%の有効性を達成し、この有効性は濃度を7.5モルおよび電流密度を $200\text{mA}/\text{cm}^2$ に高めると75%まで増加できる。

【0040】

本発明の方法に関して使用されるダイヤモンド電極は任意に形成されていても

よい。板状電極、延伸金属電極、グリッド電極またはネット電極を使用することができる。大量生産の装置に関してはいわゆる延伸金属の形が特に適している。これにより良好な電解液の交換、高価なベース金属の費用を節約した使用および尖端および縁部のようなアノード反応のための均一に分配された有利な位置による十分に均一な電流の放出のような有利な特性が発揮される。更にこの形は特に確実に被覆することができる。この電極の形は特に少ない $H_2SO_4$ 濃度を有する電解溶液に適している。

【0041】

板状電極として多孔質またはち密であってもよい、焼結した板状電極を使用することができる。

【0042】

特別な実施態様により球状電極のようないわゆる三次元電極を使用することができる。球状電極は流動床の形式で電解液が貫流する多数の被覆された球状の電極から形成されていてもよい。

【0043】

セルの形式は特別な制限を受けない。例えばイオン選択性膜による電極空間の分離もしくは分割を有するかまたは有しない単極セルまたは双極セルを使用することができる。

【0044】

しかし形成されるペルオクソ二硫酸のカソード反応を回避するために、例えばイオン選択性膜による電極空間の分離が好ましい。この手段により収率を更に改良することができる。

【0045】

本発明の方法に関して、早期には予め公開されていないドイツ特許第19842396.9号に記載されるような、ドーブしたダイヤモンド電極が特に適しており、その表現は本願明細書に引用される。

【0046】

公知の気相析出法(CVD)に関してここで記載された手段を使用して、十分に大きな、複雑に成形された電極支持体材料(以下に基体と記載する)を、連続

する良好に付着できるダイヤモンド層で被覆することができる。

#### 【0047】

この方法により数千  $\text{cm}^2$  までの大きさの十分に大きい面積の均一な被覆が可能である。

#### 【0048】

ここに記載された方法を使用して  $0.005 \sim 10 \Omega \text{cm}$  の規模の比抵抗を有する導電性ダイヤモンド層を直接金属、グラファイトまたはセラミックの基体に電気化学的に安定に析出できることが示された。

#### 【0049】

適当な金属基体の例は、ニオブ、タンタル、チタンおよびジルコンであり、その際タンタルが特に有利である。適当なセラミック基体の例は、十分な導電性を有する、珪素、珪素を濾過した  $\text{SiSiC}$  または  $\text{SiC}$  のような炭化珪素および窒化珪素である。

#### 【0050】

有利には基体のために、自体不活性の材料、特に自体不活性の金属を使用し、これにより気相析出の際に場合により生じる析出した層での気孔または亀裂により電極内部に浸入することがある電解溶液による電極もしくは基体の損傷または損害を避けることができる。自体不活性の金属の例は、前記の元素、チタン、ニオブ、タンタルまたはジルコンおよびこれらの材料からなる合金またはほかの自体不活性の金属である。しかし費用の理由からチタンが第1に選択される。

#### 【0051】

本発明により、有利にはダイヤモンド層はホウ素、窒素、燐または硫黄がドーブされていてよく、その際ホウ素および窒素が特に有利である。この場合にホウ素の含量は  $0.05 \text{ ppm}$  もしくは  $10 \text{ ppm}$  から  $1000 \text{ ppm}$  までの間、有利には  $0.05 \sim 100 \text{ ppm}$  であり、窒素の含量は  $5 \sim 100 \text{ ppm}$  である。

#### 【0052】

前記のドイツ特許第 19842396.9 号に記載されたダイヤモンド電極は基体へのダイヤモンド電極の特に高い付着によりすぐれている。いわゆる界面、

基体とダイヤモンドからなる層の間の移行領域での金属炭化物層のプロセス制御された形成によりすぐれた付着が生じ、これにより明らかに改良された機械的安定性が得られるものと思われる。

#### 【0053】

更に本発明により、界面でのカルボニトリド層により付着の改良を達成することができ、この場合にセラミック基体で特に良好な結果が認められることが確認された。

#### 【0054】

図1に示されるような特に有利な実施態様において、電極は複合材料電極として形成されていてもよく、その際電極のコア1は、例えば銅またはアルミニウムの芯から形成され、芯は特に高い導電性およびかなり少ない費用によりすぐれている。このコア1は、有利には自体不活性の金属、特にチタンからなるち密のシェル2で被覆されている。このシェル2の上に更に導電性のドーブされたダイヤモンド層3が析出されている。

#### 【0055】

コア1およびシェル2は一緒に基体1, 2を形成し、この上に導電性のダイヤモンド層3が析出されている。

#### 【0056】

ダイヤモンド層3とシェル2の表面領域の間に、界面領域に、加炭した金属層4が存在し、これは前記の例では炭化チタンからなる。

#### 【0057】

以下にこの有利に使用される電極を製造するための気相析出法を、いわゆるホットフィラメント-CVD技術を例として原理的に説明する。

#### 【0058】

基体へのダイヤモンド層の気相析出のために、一般に炭素源、水素およびドーピング物質の供給源、ここに記載した例ではホウ素源を含有するガス混合物を使用する。

#### 【0059】

有利な炭素源はメタンであり、有利なホウ素源はトリメチルボレートであり、

その際これらの化合物は有利には 1 : 1 の比で使用する。トリメチルホウ素を 0 . 0 5 p p m ~ 1 0 0 p p m の量で使用することもできる。

#### 【0060】

気相中のホウ素部分によりダイヤモンド層のホウ素含量を調整することができる。

#### 【0061】

本発明に関して気相中の個々の成分の量割合に関する表示は体積にもとづく。

#### 【0062】

有利な実施態様では、気相は水素 ( $H_2$ ) 95% ~ 99.9%、特に 99% およびメタン ( $CH_4$ ) 0.1% ~ 5%、特に 0.5% ~ 1% および約 1 p p m から 1% までの割合のトリメチルボレートからなり、その際トリメチルボレート : メタンの比は 1 : 1 を上回らない。

#### 【0063】

炭素源の割合は使用される炭素源の種類に応じて少なくまたは多く選択することができる。メタンに関して気相中の約 0.5 ~ 2% の割合が特に有利であると示された。この割合が少ない場合は、成長速度が不経済であり、この割合が多すぎる場合は、得られた層の品質が損なわれる。

#### 【0064】

ホウ素源として使用されるトリメチルボレートまたはトリメチルホウ素が同時に他の炭素源であることが考慮される。

#### 【0065】

処理圧力を 5 ~ 50 h P a に調整するが、必要により 300 h P a までであってもよい。

#### 【0066】

使用される加熱線材または焼鈍線材（フィラメントと呼ばれる）の温度は一般に 2000 ~ 2400℃ であり、その際特にセラミック基体を有する電極に関しては 2800℃ までであってもよい。これにより被覆工程に関する気相の高い活性化が達成される。しかし支持体側で材料により 600 ~ 950℃ の温度を上回らないことに配慮する。

## 【0067】

支持体温度の調整はフィラメント直径、フィラメント間隔および／またはフィラメントと支持体の間隔の調整により行うことができる。外部加熱または冷却を使用することができる。

## 【0068】

ダイヤモンド層中のホウ素含量は、有利には10 ppm～10000 ppmであり、1%までであってもよく、その際ダイヤモンド層中のホウ素割合は一般に明らかに1%より低い。

## 【0069】

前記方法を使用して厚さ0.5  $\mu\text{m}$ ～50  $\mu\text{m}$ のドーブしたダイヤモンド層を取得することができる。基体がセラミックでない場合は、例えば有利には2  $\mu\text{m}$ ～50  $\mu\text{m}$ の厚さのいくらか厚い層が有利であるが、少ない厚さも可能である。

## 【0070】

基体1、2およびこの上に析出したダイヤモンド層3の境界層（界面）での加炭は、例えば特にダイヤモンド層の本来の析出の前にまたは選択的に気相析出法に合体して行うことができる。

## 【0071】

第1の選択法では、基体金属の表面の加炭を、不連続の工程で炭化水素および水素の存在で処理温度に加熱することにより行う。

## 【0072】

第2の選択法により予め分離した加炭を行わずに基体金属を被覆する場合は、化学反応による気相中のメタンおよび場合によりトリメチルボレートの存在により、同時に行われるダイヤモンドの析出およびこれにより生じるメタンおよびトリメチルボレートに対する存在する金属表面の分離により金属炭化物形成が終了するまで、同様に界面領域で金属炭化物が形成される。

## 【0073】

加炭のために2つの選択法の混合した形も可能である。しかし工程の意図的な制御が可能であるので、分離した加炭が特に有利である。

## 【0074】

中間層として窒化物層を形成する場合は、反応ガスとしてまず窒素源、有利には窒素それ自体を添加し、窒素が基体表面、この場合は有利にはセラミック基体と反応し、窒化物を形成する。

【0075】

気相析出のために、銅またはアルミニウムの芯を有するコア1および有利には不活性金属からなるシェル2からなる基体の表面を、例えばサンドブラストまたはショットブラストにより粗面化する。粗面化は付着を推進するために用いる。引き続きエタノール中のナノダイヤモンド粉末および $0.25\mu\text{m}$ のダイヤモンド粉末の懸濁液中で予備核形成を行う。

【0076】

特に有利な実施態様により最初の運転時間の前に完全な酸化前処理をしない、ドーブしたダイヤモンド電極を使用する。

【0077】

本発明の意味で“完全な酸化”の表現は処理されていない状態で水素化される電極の表面が最も高い可能な酸化段階まで酸化されることを表し、この場合にカルボニル基が形成されることが理解される。

【0078】

このアノードの前処理されるかもしくは極性化されるダイヤモンド電極は一般に特に安定に保たれ、きわめて長い時間にわたり電気化学的に変化せずに維持されるべきである。このための理論的な記載はH.B. Martin、A. Arguitia、U. Landau、A.B. Anderson、J.C. Angus、L. Electrochem. Soc. 143 (1996) L133に見出される。

【0079】

しかし実験的研究により、予備極性化により電極の所望の安定した状態を達成することができるが、これは強度および有効性の費用を負担しなければならないことが示された。

【0080】

意外外にも、ペルオクソ二硫酸の製造のために予備極性化されたダイヤモンド

電極が十分な安定性を有しないかまたは部分的にのみ有することが確認された。

【0081】

予備極性化されたダイヤモンド電極を使用しないかまたは部分的に使用する場合は、完全な予備極性化が行われない範囲に電圧を維持しなければならない。この方法は常に酸素が発生することがある、すなわち極性化が生じる電圧の電位範囲より低い電位範囲で運転する。しかしながらそれにもかかわらずできるだけ高い有効性の程度を得るために、電圧はできるだけ密にこの電位範囲より下方に維持すべきである。

【0082】

この有効性の詳細な研究により、本来の運転開始の前に部分的に酸化するために電極に電極表面  $1 \text{ cm}^2$  当たり約  $0.1 \text{ C}$  の電荷をかける場合に、電極の有効性を高めることができることが示された。

【0083】

本発明の意味で“部分的酸化”は、完全な予備極性化の際に生じる酸化の酸化段階より低い酸化段階で酸化が停止することを表す。この場合に電極表面にヒドロキシル基が形成されることが理解される。

【0084】

有効性はほぼこの電荷まで高まり、更に電荷を供給すると再び明らかに低下し、最後にすでに記載されるように当初の値より低く低下する。

【0085】

図3にはシクロボルタグラフによるダイヤモンド電極のこの予期されない特性を示す。右に向かって標準水素電極 (SHE) に対する電位をボルトで示し、上に向かって電流密度を  $\text{A}/\text{cm}^2$  で示す。このシクロボルタグラフを記録する際に支配的な温度は  $25^\circ\text{C}$  であり、対向電極は白金からなり、電解液として  $1 \text{ n H}_2\text{SO}_4$  を使用する。測定速度は  $200 \text{ mV}/\text{s}$  である。

【0086】

シクロボルタグラフは予備極性化された後のダイヤモンド電極の特性を直線で示す。ここに例えばきわめて高い電圧を長い時間にわたり印加することによる酸化前処理も示される。



## 【0087】

他の異なる点線は、部分的に予備極性化しないまたは予備極性化した、本発明により有利に使用されるダイヤモンド電極の特性を示す。すでに第一サイクルで約2.2Vの範囲で小さな最大値を示し、約2.35Vで転換点を示す。

## 【0088】

この最大値は電気化学的反応を示す。更に高い電圧ではじめて増加する酸素発生により電流密度の予想される最大値が生じる。

## 【0089】

同じ電極が他のサイクルを通過すると、約2.2Vで最大値がすでにきわめて明らかになり、引き続き2.4Vで最小値が明らかに認識できる。この傾向は他のサイクルで継続する。この傾向は第6サイクルで最も強く、最大値が約2.4Vまで移動し、引き続き最小値が約2.65Vの高い電圧値で生じる。

## 【0090】

更に他のサイクルで引き続き最大値の大きさが再び明らかに低下する。更に第10サイクルの曲線が示される。最大値は更に高い電圧値に移動するが、その高さは低下する。引き続き最小値は高い電圧値に移動する。この傾向はほかのこの図面では示されないサイクルで継続する。

## 【0091】

不可逆的な電気化学的反応によりそれぞれのサイクルでまず強度が増加し、その後再び低下する。最後に直線は同時にほかのサイクルで限界値として求められる傾向から見た展開を示す。

## 【0092】

電気化学的反応は予備極性化後、なお低い強度で進行することが明らかに認識できる。この反応はきわめて反応性の酸素化合物を形成する。

## 【0093】

この反応を他の電極材料で行う場合は、酸素を同時に形成して、従って明らかに低い効率で実施する。

## 【0094】

実際にはこの電位はきわめて費用がかかるので、この電位は電極に1個以上の

サイクルの形で供給されない。

【0095】

しかしこのサイクルを用いて、所定の電極の種類に関して、供給されたどの電荷で最も有効に運転するか、すなわちどの電荷から有効性が低下するかをきわめて正確に求めることができる。

【0096】

厳密に考えると、この場合に、電極表面の面積単位当たりの電荷である。しかし電極の種類が異なると面積単位当たりの最適な電荷量の変動する。これは表面構造、例えば結晶配向または電極の形がこの最大領域に影響を及ぼすことによる。

【0097】

しかし所定の電極の種類に関して複数のサイクルを通過することによりこの電荷含量を実験的に測定する場合は、同じ種類の他の電極で電荷を意図的に、複数のサイクルでなく、それぞれの電極に一様にこの電荷を相当する時間負荷することにより供給することができる。

【0098】

最適な範囲が約  $0.01 \sim 1 \text{ C/cm}^2$ 、特に約  $0.1 \text{ C/cm}^2$  であることが実験的に示された。

【0099】

この予想されない、従来開示された文献でなお報告されていなかった効果の背景は、おそらくこの電荷の供給が結晶表面上のOH基の形成を促進し、このOH基が引き続き電極の有効性を高めることにある。最大の有効性を生じるより多くの電荷を供給すると、このOH基は場合により互いに反応を開始し、これにより有効性が最大値を達成した後に再び低下する。

【0100】

この研究から、通常の、すなわち完全な予備極性を省くことによりこの種のダイヤモンド電極でのペルオクソ二硫酸のような反応性酸素成分の形成に有利な影響を与えることが明らかである。

【0101】

以下に本発明を実施例により説明する。

#### 【0102】

##### 1. 硼素をドーブしたダイヤモンド層を有する電極の製造

硼素をドーブしたダイヤモンド層を、HF-CVD（ホットフィラメント化学状着）技術を用いて単結晶p-Si（100）ウェーハー（ $0.1\Omega\text{cm}$ 、Siltronixの名称で市販されている）上に製造した。

#### 【0103】

フィラメント温度は $2440\sim 2560^{\circ}\text{C}$ の範囲であり、基板を $830^{\circ}\text{C}$ に保持した。反応ガスとしてメタンを水素の過剰で（ $\text{H}_2$  中メタン1%）使用した。ドーピングのためにトリメチルボランを3ppmの濃度で使用した。ガス混合物を反応室に流動速度 $5\text{dm}^3/\text{分}$ で添加し、その際ダイヤモンド層の $0.24\mu\text{m}/\text{h}$ の成長速度が得られた。得られたダイヤモンド層は厚さ約 $1\mu\text{m}$ を有した。柱状のランダムな構造の多結晶層が得られた。

#### 【0104】

##### 2. ペルオクソ二硫酸の製造

例1により得られた電極を使用して、ペルオクソ二硫酸を製造した。製造を、電解液7として $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、電解液入口8および電解液流出口9および電気的接点10、11を有する1つのセルの電気分解貫流セルA（図4）中で行った。ダイヤモンド電極はアノード5であり、カソード6はジルコニウムである。2つの電極は円形であり、直径 $80\text{mm}$ を有し、面積はそれぞれ $50\text{cm}^2$ である。電極の間隔は $10\text{mm}$ である。電解液7のために $500\text{cm}^2$ の温度調節したガラス貯蔵容器を使用し、ポンプによりセルAに循環した。

#### 【0105】

電気分解をガルバノスタット条件下で電解液温度 $25^{\circ}\text{C}$ で実施した。電気分解中にペルオクソ二硫酸の濃度をヨウ素滴定により測定し、使用される比電荷（ $\text{Ah}/\text{dm}^2$ ）に依存して示した（図5）。ペルオクソ二硫酸の形成を、 $\text{H}_2\text{O}_2$ のような他の酸化剤との妨害反応を避けるために、硝酸銀の存在で、特別のNi（OH）<sub>2</sub>試験により確認した。

#### 【0106】

カソードでのペルオクソ二硫酸の電気化学的反応およびペルオクソモノ硫酸への加水分解を避けるために、電気分解を低い硫酸変換率（5%未満）および短い電気分解時間（1時間未満）で行った。

【0107】

結果を図5に示す。右に向かって電荷を  $Ah/dm^2$  で、上に向かって  $H_2S_2O_8$  の濃度をモル/l で示す。4つの示された測定群は以下の経過で表される。

【0108】

- (a) 硫酸濃度 1.0 モル/l、電流密度  $i = 30 mA/cm^2$
  - (b) 硫酸濃度 7.5 モル/l、電流密度  $i = 30 mA/cm^2$
  - (c) 硫酸濃度 7.5 モル/l、電流密度  $i = 200 mA/cm^2$
  - (d) 有効性 100%での理論的硫酸濃度
- 温度はそれぞれ 25℃である。

【0109】

(d) による理論値はファラデーの法則および  $SO_4^{2-}/S_2O_8^{2-}$  に関する基準電位  $E^0 = 2.01 V$  により計算した。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明によるドーブしたダイヤモンド電極の有利な構成の構造を示す図である。

【図2】

本発明により使用されるドーブしたダイヤモンド電極の有効性の硫酸濃度および電流密度への依存性を示すグラフである。

【図3】

本発明により有利に使用される、完全に酸化前処理されていない電極のグラフである。

【図4】

本発明の実施例により使用される電解セルの図である。

【図5】

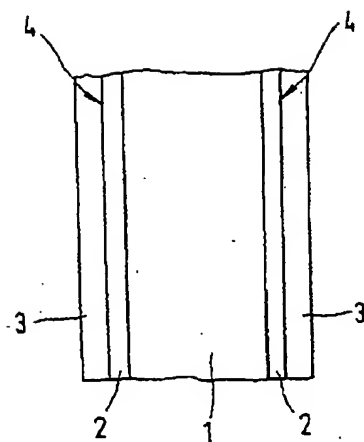
電流密度に依存する $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  濃度のほかのグラフである。

【符号の説明】

- 1 コア
- 2 シェル
- 3 ダイヤモンド層
- 4 中間層（界面）
- A 電気分解セル
- 5 アノード
- 6 カソード
- 7 電解液
- 8 電解液入口
- 9 電解液流出口
- 10、11 電気的接点

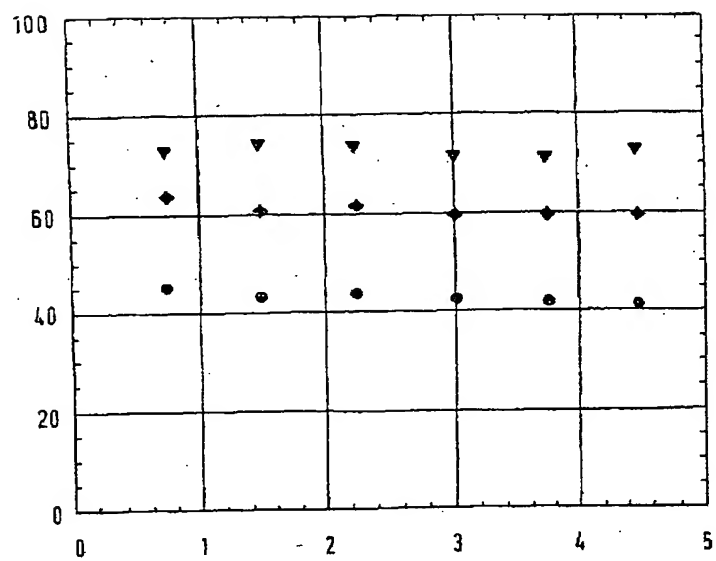
【図1】

Fig.1



【図 2】

Fig.2



【図3】

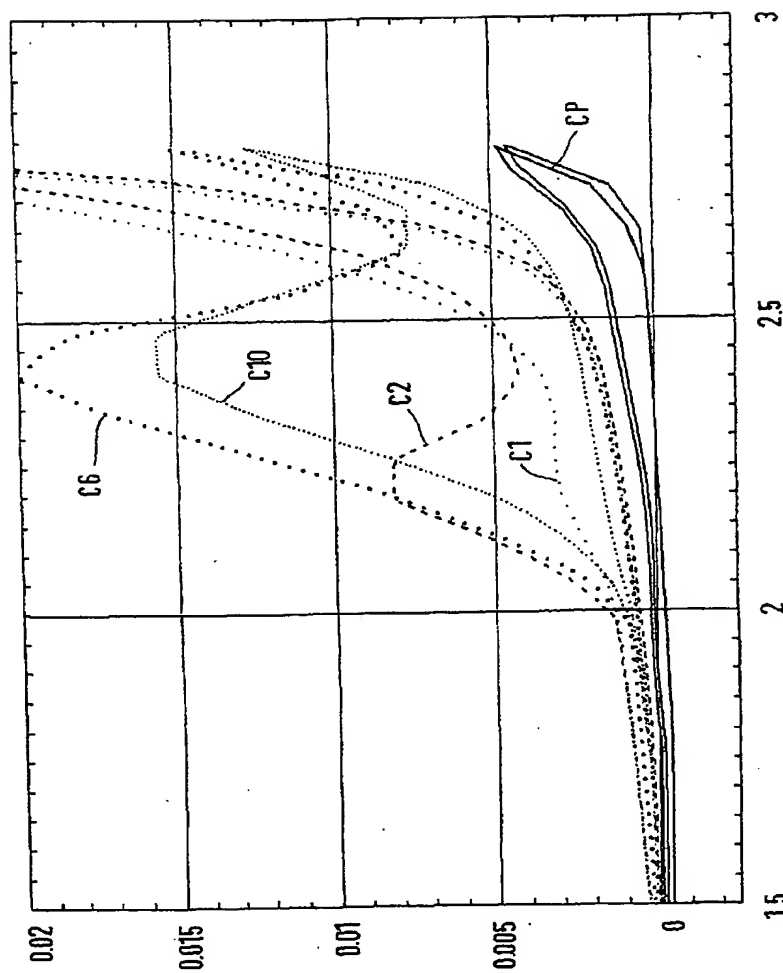
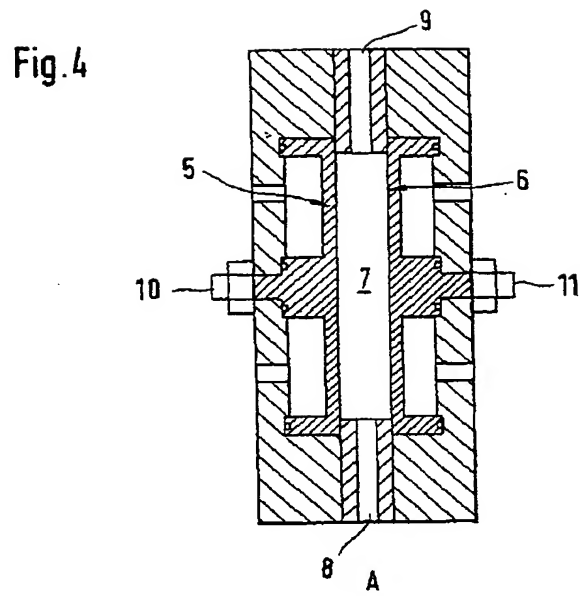


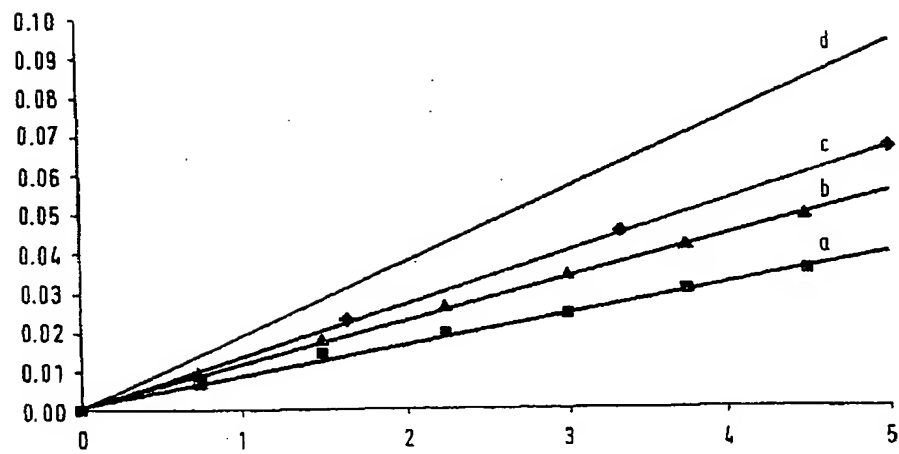
Fig.3

【図4】



【図5】

Fig. 5





【手続補正書】特許協力条約第 34 条補正の翻訳文提出書

【提出日】平成 13 年 12 月 4 日 (2001. 12. 4)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項 22

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項 22】 ドープしたダイヤモンド層 (3) を有する電極および対向電極および電解液 (7) として硫酸が配置されているケーシングを有し、その際電極空間が場合により分割されている、ペルオクソ二硫酸およびペルオクソ二硫酸塩を製造するためのセル。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0045

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0045】

本発明の方法に関して、後で公開されたドイツ特許第 19842396 号 (A1) および欧州特許第 0994074 号 (A2) に記載されるような、ドープしたダイヤモンド電極が特に適しており、その表現は本願明細書に引用される。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0052

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0052】

前記の後で公開されたドイツ特許第 19842396 号 (A1) および欧州特許第 0994074 号 (A2) に記載されたダイヤモンド電極は、基体へのダイヤモンド電極の特に高い付着によりすぐれている。いわゆる界面、基体とダイア

モンドからなる層の間の移行領域での金属炭化物層のプロセス制御された形成によりすぐれた付着が生じ、これにより明らかに改良された機械的安定性が得られるものと思われる。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No.  
PCT/EP 00/09712

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 C25B1/28		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C25B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 126, no. 24, 16 June 1997 (1997-06-16) Columbus, Ohio, US; abstract no: 322348, XP002158203 abstract & KATSUKI, NOBUYUKI: "Electrolysis by using diamond thin film electrodes" JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, PART 2, vol. 36, no. 3A, 1997, pages 260-263, --- -/--	1
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		
<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (see specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 24 January 2001		Date of mailing of the international search report 05/02/2001
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2260 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3010		Authorized officer Groseiller, P

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Intern. Application No  
 PCT/EP 00/09712

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	P.A. MICHAUD: "Preparation of peroxodisulfuric acid using boron-doped diamond thin film electrodes" ELECTROCHEMICAL AND SOLID-STATE LETTERS, vol. 3, no. 2, 15 December 1999 (1999-12-15), pages 77-79, XP002158202 the whole document	1-22
A	BECK F ET AL: "Boron doped diamond/titanium composite electrodes for electrochemical gas generation from aqueous electrolytes" ELECTROCHIMICA ACTA, vol. 44, no. 2-3, 15 September 1998 (1998-09-15), pages 525-532, XP004137778 page 532, left-hand column, line 5 - line 27	1
A	US 4 802 959 A (MAREK LIPSZTAJN) 7 February 1989 (1989-02-07) column 5 -column 6; claims 1-12	1

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

Intern. Appl. No.

PCT/EP 00/09712

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4802959 A	07-02-1989	NONE	

## フロントページの続き

- (72)発明者 ピエールーア ミショー  
スイス国 ローザンヌ 15
- (72)発明者 ヴェルナー ヘニ  
スイス国 ノイシャテル ジャケードロ  
1
- (72)発明者 アンドレ ペレ  
スイス国 ノイシャテル ジャケードロ  
1
- (72)発明者 マティアス フリダ  
ドイツ連邦共和国 イッツェヘー マルヒ  
ンガー シュトラーセ 6
- Fターム(参考) 4K011 AA04 AA10 AA21 AA24 AA25  
AA29 CA03 CA04 DA10  
4K021 AB15 BA04 BB03 BC09 DB05  
DB11 DB12 DB14 DB15 DB18  
DB21 DC11